

КОЭФФИЦИЕНТ ХИМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА

Карпов Е.Н., Цветков Д.С., Вылков А.И.

Уральский государственный университет им. Екатеринбурга

Кобальтит лантана LaCoO_3 обладает смешанной проводимостью с преобладанием электронной составляющей. Целью данной работы явилось определение коэффициента диффузии кислорода и ионной проводимости кобальтита лантана LaCoO_3 при помощи поляризационных измерений. Трудность применения поляризационных измерений для изучения LaCoO_3 заключается в том, что при высоких температурах циркониевый электрод взаимодействует с кобальтитом с образованием соединения $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой типа пирохлора. Это соединение обладает большим сопротивлением и не позволяет провести точные измерения. Во избежание этого была применена принципиальная схема (рис. 1), исключающая взаимодействие исследуемого соединения с YSZ электродами [1].

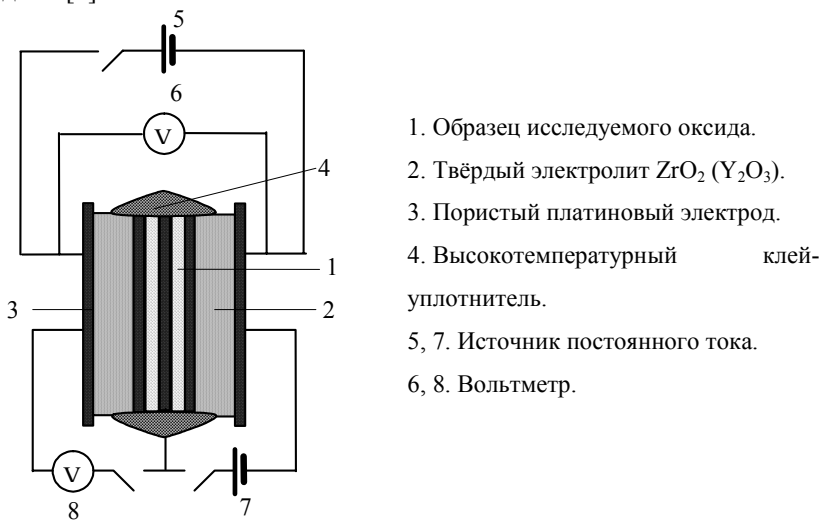


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки для измерения поляризации.

Расчет коэффициента диффузии и ионной проводимости проводился на основании решения уравнения второго закона диффузии Фика. Если число переноса электронов близко к единице и отклонение от равновесия не велико, то для напряжения деполаризации можно записать выра-

жение $U_d(t) = -\frac{jLt_e}{\sigma_i} \left(\frac{8}{\pi^2} \exp(-t/\tau) \right)$. Построение зависимости

$\ln|U(t) - U(t = \infty)|$ от t позволяет по наклону прямой, рассчитать коэффициент диффузии кислорода, который по уравнению Нернста-Эйнштейна можно пересчитать в ионную проводимость. Измерения проводились при температуре 900 – 1050 °С и давлении кислорода $-4 \leq \lg(P_{O_2}) \leq -0.68$. Напряжение поляризации составляло 300 mV, время поляризации 300 сек. Полученные значения ионной проводимости при 1000 °С хорошо соотносятся с данными, четырёхзондового метода с блокирующими электродами.

Работа выполнена при поддержке грантов Мин. Обр. РФ № А04-2.11-848, РФФИ № 04-03-32118, РФФИ № 04-03-32142.

1. E. Bucher, A. Benisek, W. Sitte // Solid State Ionics 157 (2003) 39-44

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ

КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА $\text{LaCoO}_{3-\delta}$

Кормильцев И.И., Цветков Д.С., Вылков А.И.

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Кобальтит лантана является основой для создания широкого класса функциональных материалов, применяемых для изготовления кислородных мембран, катодов топливных элементов, катализаторов, катодов CO_2 -лазеров.

Изотермическое расширение, возникающее в условиях значительных градиентов парциального давления кислорода, является одной из проблем, снижающих надёжность и долговечность этих материалов и затрудняющих их широкое применение. Кроме негативной стороны этого явления целенаправленное изучение изотермического расширения сложнокислородных систем может служить базисом для создания моделей, описывающих их дефектную структуру. Анализ литературы показал, что в настоящее время эта проблема изучена недостаточно [1,2,3,4,5].

Целью данной работы явилось изучение изотермического расширения недопированного кобальтита лантана при температуре $T = 1000$ °С, в области парциального давления кислорода $1 \geq P_{O_2} \geq 10^{-4}$ атм. Для проведения измерений была сконструирована специальная dilatометрическая установка, изменение парциального давления кислорода в которой достигалось путём использования различных смесей аргона и кислорода. Экспериментально была определена зависимость относительного удлинения образца от парциального давления кислорода $\Delta L/L - P_{O_2}$.